

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013255680    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 2000-427563/ 200037  
XRAM Acc No: C00-129843  
XRPX Acc No: N00-319188

Etching method of porous object for semiconductor substrate, involves  
etching porous object by maintaining the gas in contact with the etching  
liquid at reduced pressure

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000150495	A	20000530	JP 98319000	A	19981110	200037 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98319000 A 19981110

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000150495	A		6	H01L-021/308	

Abstract (Basic): JP 2000150495 A

NOVELTY - The method involves etching a porous object with etching liquid (113). The gas in contact with etching liquid is in a state of reduced pressure, during etching.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for etching apparatus of porous object.

USE - For semiconductor substrates used in semiconductor device, integrated circuit, acceleration sensor, pressure sensor, etc.

ADVANTAGE - Since the expansion of gas bubble adhering to the porous object and the desorption is faster, uniform etching process with high etching velocity is enabled. Efficiency of etching process is improved and there is uniformity of etching as the gas bubbles are quickly removed due to the low pressure.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional view of the etching apparatus of porous object.

Etching liquid (113)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150495

(P2000-150495A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/308		H 0 1 L 21/308	B 4 K 0 5 7
C 2 3 F 1/12		C 2 3 F 1/12	5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	G

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-319000

(22) 出願日 平成10年11月10日 (1998.11.10)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 坂口 清文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 伊佐治 弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100069877

弁理士 丸島 儀一

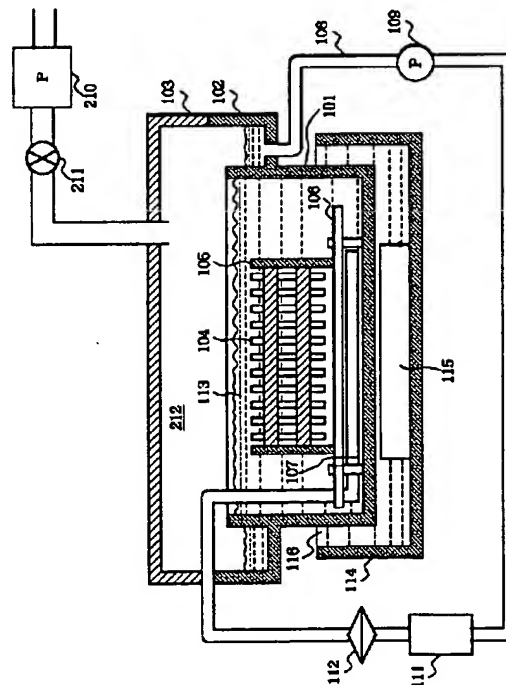
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質体のエッチング方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 エッチング速度を低下させることなく、且つ均一性を低下させることなく、多孔質体をエッチングする。

【解決手段】 エッチング液に接する気体を減圧状態に維持しながら、多孔質体をエッチングする。これにより、多孔質体に付着した気泡は体積膨張し速やかに脱離する為、高いエッチング速度で均一な処理ができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質体をエッチング液中でエッチングするエッチング方法において、前記エッチング液に接する気体を減圧状態に維持しながら前記エッチングを行うことを特徴とする多孔質体のエッチング方法。

【請求項2】 前記エッチング液及び多孔質体を密閉可能な槽内に収容し、前記槽内を排気することを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項3】 前記エッチングは、波動エネルギーを印加しながら行うことを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項4】 前記波動エネルギーの印加は超音波の印加により行うことを特徴とする請求項3に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項5】 前記エッチング液の温度の揺らぎを±0.5℃以内に制御することを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項6】 前記エッチング液はふっ酸系反応液であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項7】 前記エッチング液中に界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項8】 前記エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液であることを特徴とする請求項6に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項9】 前記エッチング液は、ふっ酸と界面活性剤との混合液であることを特徴とする請求項6に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項10】 前記エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液であることを特徴とする請求項6に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項11】 前記界面活性剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのいずれかであることを特徴とする請求項7に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項12】 前記エッチング液中に、緩衝剤を添加することを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項13】 前記緩衝剤は、弗化アンモニウムであることを特徴とする請求項12に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項14】 少なくとも一部に多孔質面の表出した基体を保持するための保持手段と、該基体の多孔質部分をエッチングするエッチング液を入れるための密閉可能なエッチング槽と、該エッチング槽内の該エッチング液に接する気体を減圧状態に維持するための減圧手段と、を有することを特徴とする多孔質体のエッチング装置。

【請求項15】 更に、エッチング液を循環させるための循環ラインを備えていることを特徴とする請求項14

に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項16】 前記減圧手段は、ポンプであることを特徴とする請求項14に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項17】 前記エッチング液の温度の揺らぎを±0.5℃以内に制御する温度制御手段を更に有することを特徴とする請求項14に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項18】 前記エッチング液に波動エネルギーを印加する手段を有することを特徴とする請求項14に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項19】 前記波動エネルギーは超音波であることを特徴とする請求項18に記載の多孔質体のエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質体のエッチング方法及び多孔質体のエッチング装置に係わり、更には、半導体デバイス、集積回路、加速度センサ、圧力センサ等に適する半導体基板の加工のための多孔質体のエッチング方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】多孔質層のエッチングを利用して、各種構造体の加工を行う方法が特開平7-335910号公報や特開平10-181032号公報に開示されている。又、多孔質Si層上にエピタキシャル層を形成して、これを他の基板に貼り合せ、多孔質Siを除去することで、他の基板上にエピタキシャル層を移設する技術において、多孔質Siを除去するために、多孔質Siを研削により表出させてから多孔質Si層を特開平6-342784号公報に開示されているように選択的にエッチングするも提案されている。

【0003】主として、多孔質Siのエッチングは、特開平6-342784号公報に記載されているように多孔質を溶液に浸すことでエッチングが行われていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】溶液中の化学反応において、化学反応の高効率化、高速化、均一化を阻害する現象として、反応生成物がある。反応に寄与する物質以外の物質が、その目的の反応によって生成されると、その反応生成物によって化学反応が阻害される。特に、エッチング工程での反応生成気体の場合、厄介なものとなる。すなわち、反応生成気体がエッチングされる多孔質体の孔の表面で生成されると、その気体が多孔質体の内外表面に付着してしまいエッチングを阻害して、エッチングの均一性を劣化させてしまう。

【0005】反応生成気体の付着を防止するには、例えば特開平6-342784号公報に記載されているように、界面活性剤としてアルコールを添加したり、攪拌したりしていた。

【0006】しかし、界面活性剤を添加するとエッチング速度が低下したり、攪拌すると均一性が低下することが判明した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の多孔質体のエッチング方法は、多孔質体をエッチング液中でエッチングするエッチング方法において、前記エッチング液に接する気体を減圧状態に維持しながら前記エッチングを行うことを特徴とする。

【0008】本発明の多孔質体のエッチング装置は、少なくとも一部に多孔質面の表出した基体を保持するための保持手段と、該基体の多孔質部分をエッチングするエッチング液を入れるための密閉可能なエッチング槽と、該エッチング槽内の該エッチング液に接する気体を減圧状態に維持するための減圧手段と、を有することを特徴とする。

【0009】気体がエッチング液の液面を押す圧力が減少する。すると、エッチング液中に発生した気泡に加わる圧力が減少することになり、気泡は体積膨張し易くなる。

【0010】多孔質体に付着している気泡は、所定の体積より大きくなると多孔質体から脱離する。よって、気泡の膨張速度が高くなると直ちに脱離するに十分な体積に到達し、多孔質体から脱離始める。

【0011】こうしてエッチング速度を抑制することなく、均一なエッチングが進行する。

【0012】多孔質体の孔の内部は、エッチング前はほぼ大気圧と考えられるので、孔内に存在していた空気も膨張して孔内から出て行く。これにより孔内の空気はエッチング液と置換される。この置換の速さは減圧しない場合に比べて、約1.5倍～2.0倍である。従って、初期のエッチング速度が高くなる。

【0013】多孔質体のエッチング速度は、主として上記置換速度（孔内へのエッチング液の浸入速度）と孔内壁のエッチング速度とに大きく依存する。よって、置換速度が1.5～2.0倍に向上すれば除去すべき多孔質体のエッチング速度は約1.2倍～1.5倍になる。

【0014】

【発明の実施の形態】図1に本発明の一実施の形態による多孔質体のエッチング装置の構成図を示す。図1に示すように、エッチング処理槽101には、エッチング液113が満たされ、この中に少なくともその表面が多孔質層を有する基体（被処理体）、ここでは多孔質層の表出したSiウエハ104を入れて多孔質Siのエッチングを行う。エッチング処理槽101の4辺にはオーバーフロー槽102を設けることが好ましい。

【0015】また、エッチング処理槽101は密閉式のふた103を有しており、槽内を外部の大気から隔離されている。ここには図示しないが、もちろんウエハ104やあるいはウエハ保持具105を取出す際には、密閉

のふた103は開くことができる。ウエハ保持具105と循環供給口107とは整流板106で大まかに分離されており、供給されるエッチング液113は、整流板106を通して、ウエハ104に供給される。整流板106は多数のウエハ104に均一にエッチング液113が供給される様に、整流孔が設けられている。

【0016】エッチング液113は、エッチング槽101からオーバーフローしてオーバーフロー槽102に流れて、そこから循環用ポンプ109で循環ライン108を通して再度供給される。循環ライン108の途中には、エッチング液の温度調整用の冷熱器111があり、エッチング液温は例えば±0.5℃のほぼ一定に保たれ、エッチングの均一性を高める。

【0017】更に、薬液用フィルター112によりエッチング液内のパーティクルを有効に除去する。

【0018】エッチング処理槽101は超音波槽114内に配置されており、超音波槽114内の超音波振動子115からの超音波エネルギーを超音波槽114内の伝達媒体116（通常は水）を通じてエッチング処理槽101からエッチング液113、このエッチング液からウエハ104へと伝達される。ここには示さないが、超音波槽114内の伝達媒体116（通常は水）を脱気しておくこと超音波の伝達効率が向上する。

【0019】又、ウエハ104を回転あるいは揺動させる機構を配しているとウエハ面内、ウエハ間へのエッチング液の供給が均一化されることにもなる。

【0020】密閉式のふた103の上部には排気管を通じてバルブ211と真空ポンプ210とを有する減圧手段が設けられており、真空ポンプ210を動かし、バルブ211を開くことにより、エッチング液113に接する上部空間内の気体212を大気圧より低い減圧状態に維持できる。

【0021】この時の圧力の上限は、好ましくは $10^5$  Pa以下、より好ましくは、 $10^4$  Pa以下であり、圧力の下限は好ましくは $100$  Pa以上である。

【0022】図1の装置では、大気圧と容器内212の圧力の差によりふた103や槽101、102が変形しないような材料及び厚みの部材で壁や底を形成することが望ましい。

【0023】図2は本発明の別の実施の形態によるエッチング装置を示す。

【0024】図1の装置と異なる点は、密閉式のふた103を変更し、超音波槽114をも内部に収容するような容器にした点である。これにより、エッチング処理槽101、オーバーフロー槽102を薄い壁部材で構成しても、圧力差による変形が少くない。

【0025】超音波を印加するにあたりエッチング槽101の壁や底はできるだけ薄くしなければならない。一方、超音波槽114はその厚さに特別な制限はない。

【0026】超音波槽114と密閉容器103を兼用さ

せ、一体化させて、密閉容器103の底面に超音波振動子115を設置し、水116をためても同様の装置となり得る。

【0027】本発明によりエッチングできる多孔質体とは、基体の一部又は全部が多孔質である基体をいい、表面側に多孔質層を有する基体、多孔質層の側面のみが露出している基体等を含むものである。

【0028】気泡化する気体は、例えば $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ のように化学反応において発生する反応生物からなる場合と、エッチング液に元々溶解している気体成分と化学反応において新たに発生する反応生成成分とからなる場合とがある。後者の場合には、エッチング工程前に予め脱気して元々溶解している気体を除去しておくことが望ましい。

【0029】減圧手段210、211によりエッチング液中に生じたガスを除去する。気泡化するガスとしては $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等が挙げられる。

【0030】多孔質Siの選択エッチングには、半導体プロセス上、以下に示すようなエッチング液が好ましい。すなわち、エッチング液はふっ酸、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水との混合液、ふっ酸と硝酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤等のふっ酸系反応液である。

【0031】界面活性剤は、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールが挙げられる。

【0032】又エッチング液中には、PHを調整し、エッチング速度の変動を抑える為に、緩衝剤を添加することが好ましい。緩衝剤は、例えば、弗化アンモニウムが挙げられる。

【0033】又エッチング液は、エッチング槽外部に循環させ、反応生成物をエッチングに作用しない領域へ効率よく排除することができる。

【0034】又、エッチング液の温度の揺らぎを $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に制御することによって、更にエッチングの均一性や再現性を向上できる。

【0035】エッチング液の温度の揺らぎは、

- ・面内のエッチングばらつき
- ・基板間のエッチング時間ばらつき

につながる。市販の温調器により $\pm 0.5^\circ\text{C}$ は十分調整できる範囲内である。

【0036】本実施の形態によれば、多孔質体に付着している気泡を体積膨張させて速やかに除去できるため、エッチング速度の劣化がなくなり、又、均一性の劣化もなくなる。

【0037】又本実施の形態によれば、気泡が速やかに除去されるので、超音波の伝達効率が向上し、超音波を有効にウエハに印加できる。又、同じ効力を低パワーの超音波で得ることができるので、超音波の寿命を延ばしたり、あるいは超音波自体の規模を最初から小さくでき

る。

【0038】

【実施例】（実施例1）図1に示すエッチング装置を用いて多孔質体のエッチングを行う方法について述べる。

【0039】多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成した。その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSiでも可能である。

【0040】電流密度： $7 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$

陽極化成溶液： $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$

時間：2（時間）

多孔質Siの厚み： $120 (\mu\text{m})$

ウエハの断面は、図3（a）のようになる。

【0041】この、ウエハを上記説明した装置により多孔質Si層のみエッチングした。

【0042】エッチング液は、ふっ酸水溶液と過酸化水素水と界面活性剤との混合液を使用した。

【0043】界面活性剤は、エタノールを用いた。

【0044】エッチング中に25kHz程度の超音波を印加した。

【0045】エッチング中に多孔質体に付着生成した気泡は体積膨張し速やかに脱離していった。こうして、エッチングは均一に行われた。減圧しない場合に4時間程度のエッチング時間が、減圧すると3時間程度で多孔質Siはすべて選択的にエッチング除去され、多孔質Si層402が除去されたウエハ401を得た（図3（b））。

【0046】（実施例2）単結晶Siウエハの表面の一部を残して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ あるいは耐ふっ酸性ワックス（例えば、アビエゾンワックス）でマスクした。その後、表面から陽極化成を行う。条件は、

電流密度： $30 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$

陽極化成溶液： $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$

時間：2（時間）

多孔質Siの厚み： $400 (\mu\text{m})$

【0047】ワックスの場合は、除去しておく。ウエハの断面は、図4（a）のようになる。図中、501は単結晶Siウエハ、502は多孔質領域を示す。この、ウエハを上記説明した装置により多孔質Si層のみエッチングした。

【0048】エッチング液は、ふっ酸水溶液と過酸化水素水と界面活性剤との混合液である。

【0049】界面活性剤は、エタノールである。

【0050】エッチング中に25kHz程度の超音波を印加した。

【0051】エッチング中に多孔質体に生成付着した気泡は体積膨張し速やかに脱離し、エッチングは均一に行



われた。

【0052】5時間程度で多孔質Siはすべて選択的にエッチング除去され、単結晶Si基板をくり貫くことができた(図4(b))。

【0053】減圧により多孔質体から脱離させるべき気体はSiのエッチングの場合、少なくとも $\text{SiF}_4$ であり、更に $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等が発生する場合には、これらも脱離させることがより好ましい。

【0054】以上説明した各実施例において、多孔質物質としては多孔質Siを取りあげたが、多孔質構造が可能な物質であればSiGe、 $\text{SiO}_2$ 、GaAs等他の材料であっても本発明を適用することができる。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、多孔質体のエッチング中の反応生成気体の気泡を速やかに除去することが可能になり、エッチングの効率化と均一化が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態によるエッチング装置を説明するための模式的断面図である。

【図2】本発明の別の実施の形態によるエッチング装置を説明するための模式的断面図である。

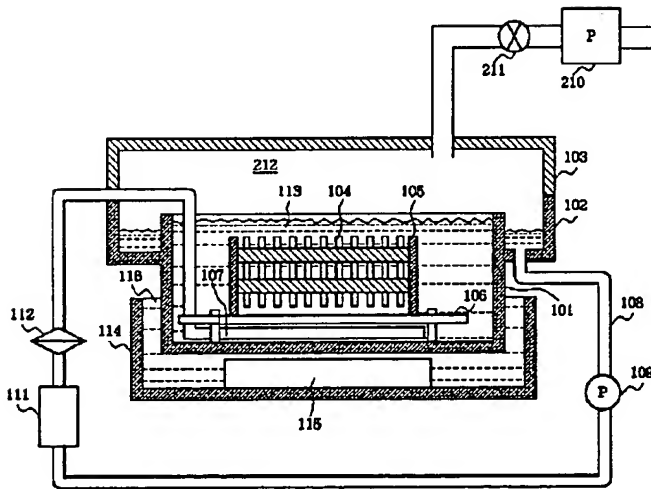
【図3】本発明の第1の実施例を説明するための模式的断面図である。

【図4】本発明の第2の実施例を説明するための模式的断面図である。

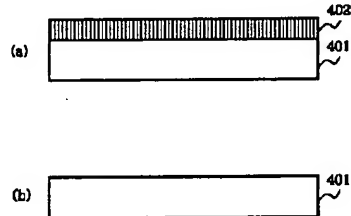
【符号の説明】

- 101 エッチング槽
- 102 オーバーフロー槽
- 103 密閉のふた(容器)
- 104 多孔質層の表出したウエハ
- 105 ウエハ保持具(キャリア)
- 106 整流板
- 107 循環供給口
- 108 循環ライン
- 109 循環用ポンプ
- 111 冷熱器
- 112 薬液フィルター
- 113 エッチング液
- 114 超音波槽
- 115 超音波振動子
- 116 超音波伝達媒体
- 210 真空ポンプ
- 211 バルブ
- 401 Si基板
- 402 多孔質層
- 501 Si基板
- 502 多孔質領域

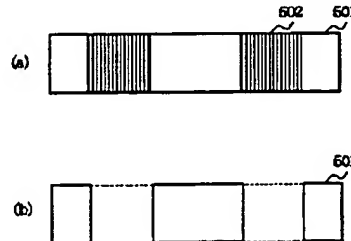
【図1】



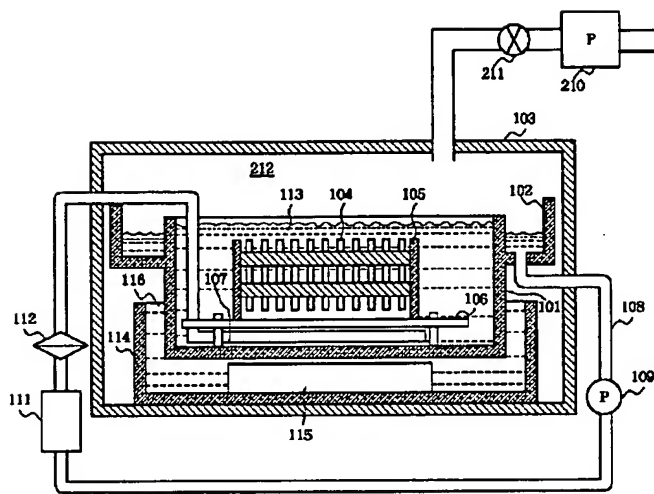
【図3】



【図4】



【图2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K057 WB06 WB12 WD03 WE07 WG02  
WG06 WM03 WM15 WM20 WN01  
5F043 AA02 BB01 BB28 BB30 DD05  
EE03 EE05 EE10 EE22 EE24  
EE25 EE37